

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-263993

(43)Date of publication of application : 20.09.1994

(51)Int.Cl.

C09B 55/00
B41M 5/26
B41M 5/30
C09B 57/00
// G03C 1/83

(21)Application number : 03-020458

(71)Applicant : KONICA CORP

NISHIGUCHI IKUZO
MAEKAWA HIROSHI
ONO TOSHINOBU

(22)Date of filing : 21.01.1991

(72)Inventor : TANAKA TATSUO

KOMAMURA TAWARA
NAKAYAMA NORITAKA
NISHIGUCHI IKUZO
MAEKAWA HIROSHI
ONO TOSHINOBU

(54) PRODUCTION OF AZOMETHINE-BASED DYE, INDOANILINE-BASED DYE AND INDOPHENOLIC DYE

(57)Abstract:

PURPOSE: To suppress the formation of by-products and industrially and selectively synthesize an azomethine-based dye, an indoaniline-based dye and an indophenolic dye under mild conditions without using an oxidizing agent at a low cost.

CONSTITUTION: An azomethine-based dye, an indoaniline-based dye and an indophenolic dye are produced by coupling p-nitroaniline with nitrosophenol or a derivative thereof in the presence of a coupler and a base according to electrode reaction.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The manufacture approach of the azomethine system color characterized by carrying out coupling of a p-nitroso aniline, nitrosophenols, or those derivatives by electrode reaction to the bottom of a coupler and base existence, the India aniline system color, and an indophenol system color.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the manufacturing method of an azomethine system color useful into silver halide photosensitive material, an optical record ingredient, a thermal-ink-transfer-printing record ingredient, etc., the India aniline system color, and an indophenol system color.

[0002]

[Description of the Prior Art] In manufacturing such an azomethine system color, the India aniline system color, and an indophenol system color, as an approach used best as the synthetic approach, there is the approach of compounding by carrying out oxidative coupling of a coupler and the p-phenylene diamines to coexistence-ization of a base and oxidizers (for example, red prussiate of potash, persulfuric acid alkali, a silver halide, hydrogen peroxide solution, etc.) as indicated by JP,44-16593,B, JP,50-100116,B, etc., for example.

[0003] Moreover, as the synthetic approach of the above-mentioned color, the approach of compounding by carrying out coupling of a coupler and the p nitroso aniline by coexistence-ization of a base, an acid anhydride, or acid halide is learned as indicated by JP,2-129268,B.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, by the approach of compounding by carrying out oxidative coupling of a coupler and the p-phenylene diamines to coexistence-ization of a base and oxidizers (for example, red prussiate of potash, persulfuric acid alkali, a silver halide, hydrogen peroxide solution, etc.) like the former, in order to obtain p-phenylene diamines from p-nitroso aniline, a synthetic path becomes long and becomes disadvantageous industrially. Moreover, if a problem is not in processing of the waste fluid which comes out after reaction termination, or addition of an oxidizer is controlled enough and performed, in order to use oxidizers, such as red prussiate of potash, in order for side reaction, such as dimerization of p-FENIREJAMIN, to occur and to obtain the target color, it had to carry out by having repeated purification, decline in yield was imitated as the result, and it had problems, such as **.

[0005] Moreover, by the approach of compounding by carrying out coupling of a coupler and the p nitroso aniline by coexistence-ization of a base, an acid anhydride, or acid halide like the latter, when a problem was not in processing of the acid anhydride to be used or an acid halogen object, or addition of an acid anhydride or acid halide was controlled enough and performed, decline in yield was imitated and it had problems, such as **.

[0006] This invention was made in view of this point, industrially, without using an oxidizing agent, under mild conditions, suppresses generation of a by-product and aims cheap at offering the manufacturing method of the azomethine system color which compounds an azomethine system color, the India aniline system color, and an indophenol system color selectively, the India aniline system color, and an indophenol system color.

[0007]

[Means for Solving the Problem] In order to solve said technical problem, the manufacture approach of

the azomethine system color of this invention, the India aniline system color, and an indophenol system color is characterized by carrying out coupling of a p-nitroso aniline, nitrosophenols, or those derivatives by electrode reaction to the bottom of a coupler and base existence.

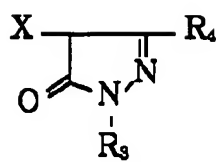
[0008] the generic name of the compound which has an active hydrogen atom generally [a coupler (color coupler)], and can be combined with oxidants, such as a p-phenylene diamine derivative, if this invention is explained in more detail -- it is -- for example, opening-and-closing keto methylene, 5-pyrazolones, pyrazolo imidazole derivatives, pyrazolo triazoles, phenols, naphthols, and U.S. Pat. No. 4,174,070 -- said -- the 4,183,752nd a number -- said -- the 4,174,969th a number -- said -- the 3,961,959th a number -- or -- said -- the 4,171,223rd The heterocycles of a publication are mentioned to a number.

[0009] It is the following general formula [I] preferably. - [IX] It is the compound shown.

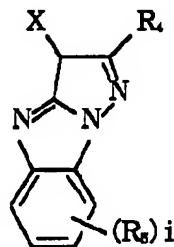
一般式 [I]



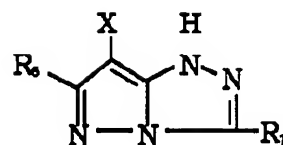
一般式 [II]



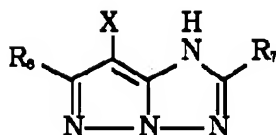
一般式 [III]



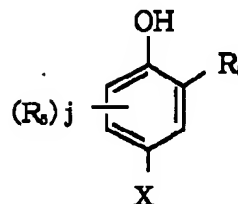
一般式 [IV]



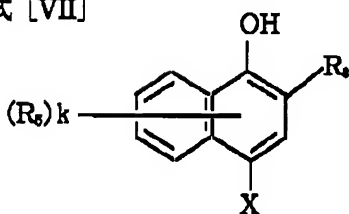
一般式 [V]



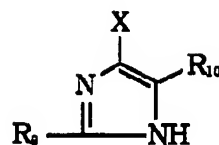
一般式 [VI]



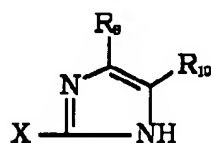
一般式 [VII]



一般式 [VIII]



一般式 [IX]

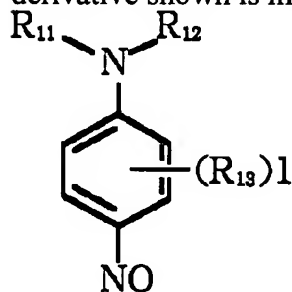


R1 shows an alkyl group, an aryl group, or an arylamino radical among a formula. R2 An aryl group is expressed and a phenyl group is expressed preferably. R3 An alkyl group or an aryl group is expressed. R4 An alkyl group, the acylamino radical, an arylamino radical, or an ureido radical is expressed. R5 An

alkyl group, an aryl group, a carbamoyl group, an alkoxy group, an aryloxy group, the amino group, an alkylamino radical, an arylamino radical, the acylamino radical, an alkyl carbonylamino radical, an aryl carbonylamino radical, an alkoxycarbonylamino radical, an aryloxycarbonylamino radical, a sulfamoylamino group, an ureido radical, an alkylthio group, an aryl thio radical, an alkyl sulfonyl group or an aryl sulfonyl group, a sulfonamide radical, hydroxyl, or a halogen atom is expressed. R6 A hydrogen atom, an alkyl group, an aryl group, a carbamoyl group, an alkoxy group, an aryloxy group, the amino group, an alkylamino radical, an arylamino radical, the acylamino radical, an alkyl carbonylamino radical, an aryl carbonylamino radical, an alkoxycarbonylamino radical, an aryloxycarbonylamino radical, a sulfamoylamino group, an ureido radical, an alkylthio group, an aryl thio radical, an alkyl sulfonyl group, or an aryl sulfonyl group is expressed. R7 A hydrogen atom, an alkyl group, an aryl group, a carbamoyl group, an alkoxy group, an aryloxy group, the amino group, an alkylamino radical, an arylamino radical, the acylamino radical, an alkyl carbonylamino radical, an aryl carbonylamino radical, an alkoxycarbonylamino radical, an aryloxycarbonylamino radical, a sulfamoylamino group, an ureido radical, an alkylthio group, an aryl thio radical, an alkyl sulfonyl group, or an aryl sulfonyl group is expressed. R8 expresses a hydrogen atom, the acylamino radical, a carbamoyl group, or an ureido radical. R9 Or R10 expresses a hydrogen atom, an alkyl group, a cycloalkyl radical, an aryl group, an alkenyl radical, an aralkyl radical, an alkoxy group, an aryloxy group, a cyano group, the acylamino radical, an alkylthio group, an aryl thio radical, a sulfonylamino radical, an ureido radical, a sulfamoylamino group, a carbamoyl group, a sulfamoyl group, an alkoxy carbonyl group, an aryloxy carbonyl group, a sulfonyl group, an acyl group, the amino group, an imide radical, or a heterocycle radical. X expresses a hydrogen atom or a leaving group. i expresses the integer of 0-4. j expresses the integer of 0-3. k expresses the integer of 0 to 5.

[0010] R1-R10 As a desirable substituent, a halogen atom, a nitro group, a carboxyl group, an alkoxy group, a sulfonamide radical, and an aryl group are mentioned also including that in which each radical expressed has a substituent, for example.

[0011] As a nitroso derivative, it is the following general formula [X]. 4-nitroso-N and N-dialkyl aniline derivative shown is mentioned.



[0012] R11 and R12 express among a formula the alkyl group which is not permuted [a permutation or], R13 expresses a substituent, and l expresses the integer of 0-4.

[0013] The active hydrogen of a coupler is drawn out as a base used by this invention, and it is required to be a base with electric dissociation exponent which is extent which can make a coupler anion generate, and it doubles with the coupler used for a reaction, and is chosen.

[0014] Moreover, as a solvent used by this invention, it is chosen in consideration of the possibility as the solvent power of the compatibility and (2) supporting electrolytes to (1) base, (3) polarities (high *****), (4) electrochemical stability, (5) costs, and (6) reaction trial material etc. As a desirable solvent which fulfills such conditions, these water solutions, such as a methanol, an acetonitrile, dimethylformamide, a tetrahydrofuran, and a pyridine, are mentioned. Moreover, it can also react by the two-layer system of water and water, and a nonmiscible organic solvent.

[0015] as the ingredient of an anode plate which can be used for this invention -- noble metals, such as Au and Pt, various carbon materials, Pt, and TiO₂ and RuO₂ etc. -- Ti (Pt/Ti, TiO₂ / Ti, RuO₂ / Ti) which covered the metallic oxide, PbO₂ / Pb and nickel(O) OH/nickel, magnetite, a ferrite, etc. are mentioned. On the other hand, a carbon material and various metals can be used as cathode.

[0016] A supporting electrolyte is added in order to give ion conductivity to a solvent in the case of electrode reaction. when ***** of the solvent to be used is low as a supporting electrolyte used for this invention (for example, tetrahydrofuran), the organic salt of tetra-alkyl ammonium salt, such as p-toluenesulfonic-acid tetraethylammonium salts, such as anions, such as a halogen atom, p-toluenesulfonic acid, and BF₄, ClO₄, OAc, and a tetrabutylammonium salt's picture, namely, -- as the tetra-ammonium cation and anion which have an alkyl group to carbon numbers 1-8 as a cation -- etc. is mentioned. When ***** of a solvent is high, mineral salt, an acid, a base, etc. can be used in addition to organic salt (for example, water, dimethylformamide, a methanol, etc.).

[0017] Although the approach of this invention can be fundamentally performed with a non-diaphragm process, when the color to generate tends to receive anodic oxidation, it is desirable to separate a cathode room and an anode plate room using a diaphragm. As a raw material of a diaphragm, **, the film, and ion exchange membrane, such as asbestos, a glass filter, a biscuit ingredient, and a porous plastic film, are mentioned.

[0018] As a method of electrode reaction, two, a galvanostatic process and a potentiostatic process, are mentioned and it can use as the approach of this invention by both of the methods. However, a galvanostatic process is desirable in respect of the simplicity of equipment, and the ease of reaction-time calculation. Moreover, in this invention, there is an advantage that a reaction scale is easily expandable.

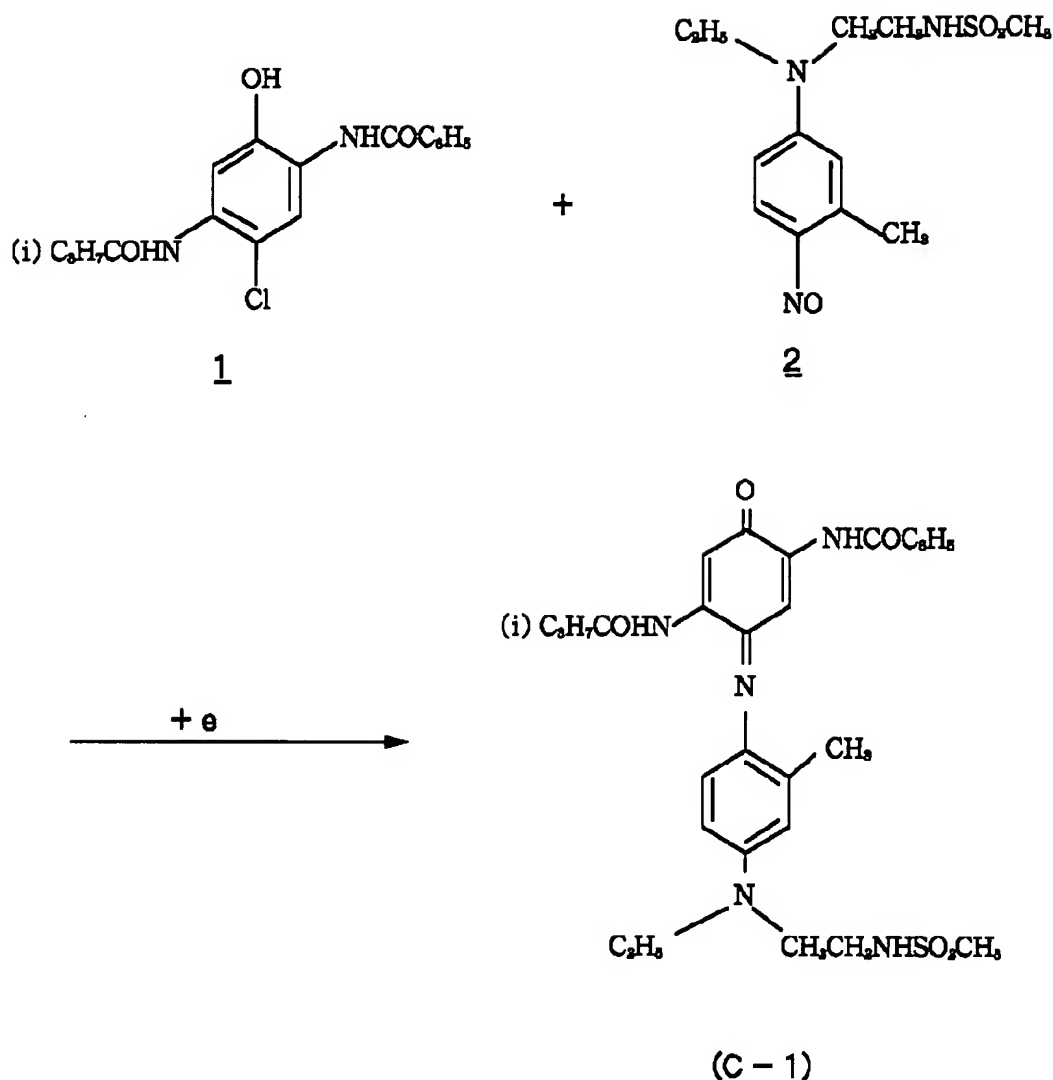
[0019]

[Function] By the manufacture approach of this invention, by carrying out coupling of p nitroso aniline, nitrosophenols, or those derivatives by electrode reaction to the bottom of a coupler and base existence An azomethine system color, the India aniline system color, and an indophenol system color can be obtained by the high grade and high yield. In order not to use a harmful heavy-metal oxidizer, not needing waste fluid processing and a reaction condition are mild, and by control of a current, since control of a reaction is easy, a side reaction product hardly generates, but purification is easy.

[0020]

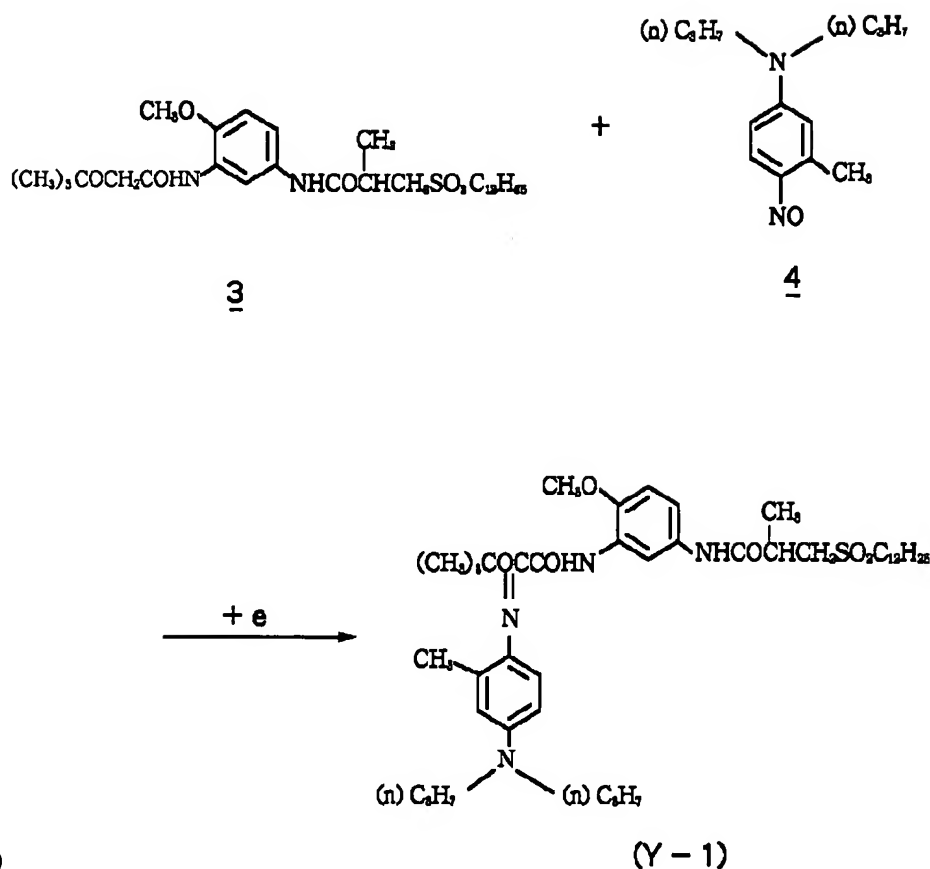
[Example] Although an example explains the manufacture approach of the azomethine system color of this invention, the India aniline system color, and an indophenol system color below, it does not pass over these to that example, and this invention is not limited to this at all.

[0021] Example 1 Composition of a cyanogen color (C-1)



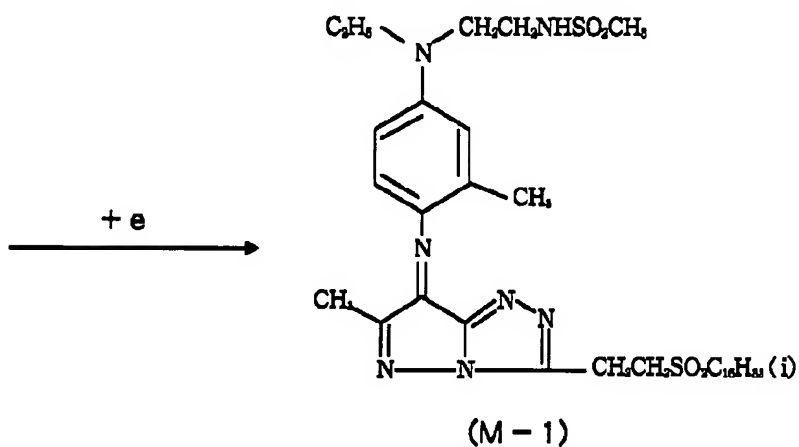
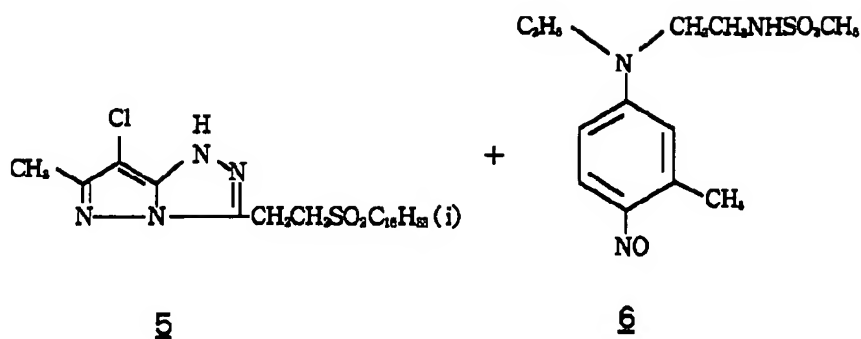
In methanol 50 ml, it is a compound 1. 1.66g, compound 2 2.85g, triethylamine 2.5g, and tetraethylammonium salt 0.5g were melted. Cathode and an anode plate performed electrolysis with constant current by 0.1A to this reaction solution using the platinum plate. After energizing for 6 hours, reduced pressure distilling off of the methanol was carried out, the silica gel chromatography refined residue, and 2.13g of pure articles of a cyanogen color (C-1) was obtained. Structure was checked with NMR and a mass spectrum.

[0022] **lambdamax(inside of methyl alcohol)632nm example 2 Composition of yellow coloring matter**



In methanol 50 ml., it is a compound 3. 2.83g, compound 4 2.85g, triethylamine 2.5g, and tetrabutylammonium star's picture 0.5g were melted. Cathode and an anode plate performed electrolysis with constant current by 0.2A to this reaction solution using the platinum plate. After energizing for 6 hours, reduced pressure distilling off of the methanol was carried out, the silica gel chromatography refined residue, and 3.10g of pure articles of a yellow color (Y-1) was obtained. Structure was checked with NMR and a mass spectrum.

[0023] λ_{max} (inside of methyl alcohol) 436nm example 3 Composition of Magenta coloring matter

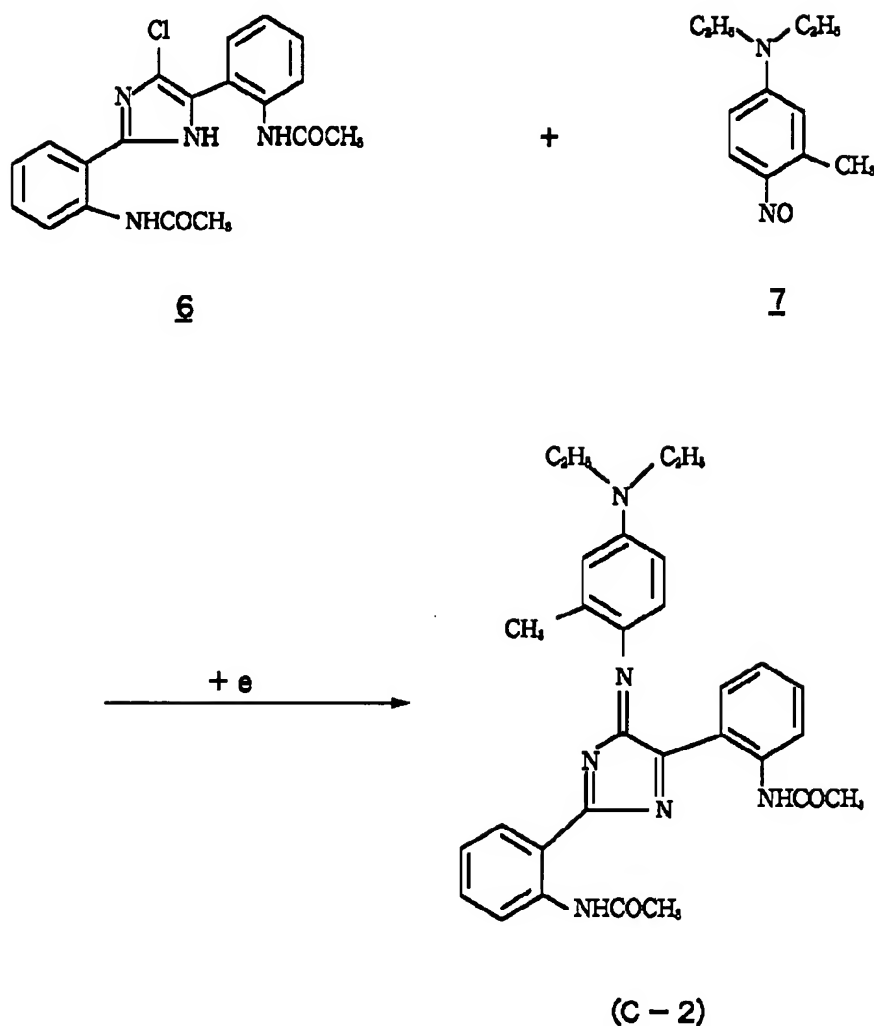


(M-1)

(M - 1)

In methanol 50 ml., it is a compound 5. 2.30g, compound 2 2.85g, triethylamine 2.5g, and tetrabutylammonium salt 0.5g were melted. Cathode and an anode plate performed electrolysis with constant current by 0.1A to this reaction solution using the platinum plate. After energizing for 6 hours, methanol reduced pressure distilling off was carried out, the silica gel chromatography refined residue, and 2.50g of pure articles of a Magenta color (M-1) was obtained. Structure was checked with NMR and a mass spectrum.

[0024] λ_{max} (inside of methyl alcohol) 542nm example 4 Composition of a cyanogen color (C-2)



In dimethylformamide 50 ml., it is a compound 6. 1.84g, 71.96g [of compounds], and triethylamine 2.5g and tetraethylammonium star's picture 0.5g were melted. Cathode and an anode plate performed electrolysis with constant current by 0.1A to this reaction solution using the platinum plate. The color which deposited was ****(ed) and rinsed after energizing for 6 hours. 2.06g of pure articles of a cyanogen color (C-2) was obtained by recrystallizing in dimethylformamide after desiccation. Structure was checked with NMR and a mass spectrum.

[0025] λ_{max} (inside of methyl alcohol) 664nm [0026]

[Effect of the Invention] As described above, this invention can obtain the azomethine system color, the India aniline system color, and indophenol system color which suppress generation of a by-product under mild conditions by the high grade and high yield, without using an oxidizing agent for the bottom of a coupler and base existence industrially cheaply by carrying out coupling of a p-nitroso aniline, nitrosophenols, or those derivatives by electrode reaction.

[Translation done.]

10/821,667

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-263993

(43)公開日 平成6年(1994)9月20日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 9 B 55/00	E	7306-4H		
B 4 1 M 5/26				
5/30				
		8305-2H	B 4 1 M 5/26	Y
		8305-2H		K
		審査請求	未請求	請求項の数1
			FD (全 9 頁)	最終頁に続く

(21)出願番号 特願平3-20458

(22)出願日 平成3年(1991)1月21日

(71)出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(71)出願人 391012811

西口 郁三

大阪府枚方市楠葉丘2丁目7-2

(71)出願人 391012800

前川 博史

大阪府大阪市城東区蒲生3丁目15-1

ローラルハイム402

(74)代理人 弁理士 鶴若 俊雄

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 アゾメチン系染料、インドアニリン系染料及びインドフェノール系染料の製造法

(57)【要約】

【目的】 工業的に安価に、また酸化剤を用いることなく、穏和な条件下で、副生物の生成を抑え、選択的にアゾメチン系染料、インドアニリン系染料及びインドフェノール系染料を合成する。

【構成】 このアゾメチン系染料、インドアニリン系染料及びインドフェノール系染料の製造方法は、カブラー及び塩基存在下に、p-ニトロソアニリン、ニトロソフェノールまたはそれらの誘導体を、電極反応でカップリングさせる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 カブラー及び塩基存在下に、p-ニトロソアニリン、ニトロソフェノールまたはそれらの誘導体を、電極反応でカップリングさせることを特徴とするアゾメチン系染料、インドアニリン系染料及びインドフェノール系染料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、ハロゲン化銀写真感光材料、光学的記録材料、感熱転写記録材料等に有用なアゾメチン系染料、インドアニリン系染料及びインドフェノール系染料の製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】このようなアゾメチン系染料、インドアニリン系染料及びインドフェノール系染料を製造するにあたり、その合成方法として最も良く利用されている方法としては、例えば特公昭44-16593号及び特公昭50-100116号等に記載されているように、カブラーとp-フェニレンジアミン類を塩基と酸化剤（例えば赤血塩、過硫酸アルカリ、ハロゲン化銀、過酸化水素水等）の共存化に酸化カップリングすることによって合成する方法がある。

【0003】また上記染料の合成方法としては、特公平2-129268号に記載されているように、カブラーとp-ニトロソアニリン類を塩基と酸無水物または酸ハロゲン化物の共存化でカップリングすることによって合成する方法が知られている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前者のようにカブラーとp-フェニレンジアミン類を塩基と酸化剤（例えば赤血塩、過硫酸アルカリ、ハロゲン化銀、過酸化水素水等）の共存化に酸化カップリングすることによって合成する方法では、p-フェニレンジアミン類をp-ニトロソアニリン類から得るため合成経路が長くなり工業的に不利になる。また赤血塩などの酸化剤を用いるため、反応終了後に出る廃液の処理に問題があったり、酸化剤の添加を充分制御して行なわないと、p-フ

ェニレンジアミンの二量化等の副反応が起こり、目的とする染料を得るためには、精製を繰り返して行なわなければならない、その結果として収率の低下をまねくなどの問題を有していた。

【0005】また、後者のようにカブラーとp-ニトロソアニリン類を塩基と酸無水物または酸ハロゲン化物の共存化でカップリングすることによって合成する方法では、用いる酸無水物または酸ハロゲン化物の処理に問題があったり、酸無水物または酸ハロゲン化物の添加を充分制御して行なわないと、収率の低下をまねくなどの問題を有していた。

【0006】この発明はかかる点に鑑みなされたもので、工業的に安価に、また酸化剤を用いることなく、穏和な条件下で、副生物の生成を抑え、選択的にアゾメチン系染料、インドアニリン系染料及びインドフェノール系染料を合成するアゾメチン系染料、インドアニリン系染料及びインドフェノール系染料の製造法を提供することを目的としている。

【0007】

【課題を解決するための手段】前記課題を解決するために、この発明のアゾメチン系染料、インドアニリン系染料及びインドフェノール系染料の製造方法は、カブラー及び塩基存在下に、p-ニトロソアニリン、ニトロソフェノールまたはそれらの誘導体を、電極反応でカップリングさせることを特徴としている。

【0008】この発明を更に詳しく説明すると、カブラー（発色剤）とは一般に活性水素原子を有し、p-フェニレンジアミン誘導体等の酸化体と結合し得る化合物の総称であり、例えば開鎖ケトメチレン類、5-ピラゾロン類、ピラゾロイミダゾール類、ピラゾロトリアゾール類、フェノール類、ナフトール類及び米国特許第4,174,070号、同第4,183,752号、同第4,174,969号、同第3,961,959号または同第4,171,223号に記載のヘテロ環類が挙げられる。

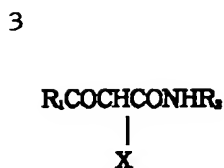
【0009】好ましくは下記一般式〔I〕～〔IX〕で示される化合物である。

10

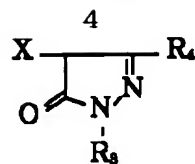
20

30

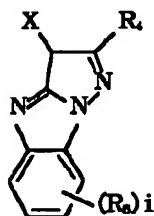
一般式 [II]



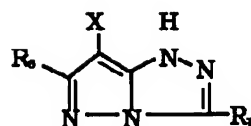
一般式 [III]



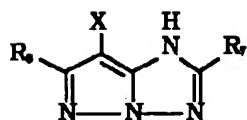
一般式 [III]



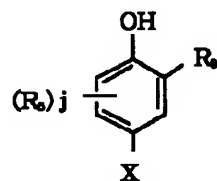
一般式 [IV]



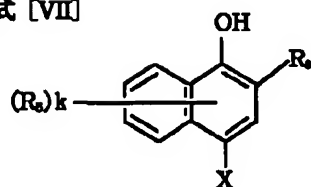
一般式 [V]



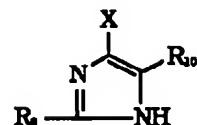
一般式 [VI]



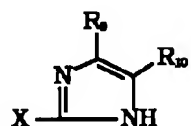
一般式 [VII]



一般式 [VIII]



一般式 [IX]



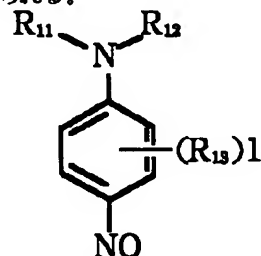
式中、 R_1 はアルキル基、アリール基またはアリールアミノ基を示す。 R_2 はアリール基を表し、好ましくはフェニル基を表す。 R_3 はアルキル基またはアリール基を表す。 R_4 はアルキル基、アシルアミノ基、アリールアミノ基またはウレイド基を表す。 R_5 アルキル基、アリール基、カルバモイル基、アルコキシ基、アリールオキ

*シ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、アシルアミノ基、アルキルカルボニルアミノ基、アリールカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、ウレイド基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルスルホニル基またはアリールスルホニ

ル基、スルホンアミド基、ヒドロキシル基またはハロゲン原子を表す。R₆は水素原子、アルキル基、アリール基、カルバモイル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、アシルアミノ基、アルキルカルボニルアミノ基、アリールカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、ウレイド基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルスルホニル基またはアリールスルホニル基を表す。R₇は水素原子、アルキル基、アリール基、カルバモイル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、アシルアミノ基、アルキルカルボニルアミノ基、アリールカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、ウレイド基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルスルホニル基またはアリールスルホニル基を表す。R₈は水素原子、アシルアミノ基、カルバモイル基またはウレイド基をあらわす。R₉またはR₁₀は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルケニル基、アラールキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シアノ基、アシルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、スルホニルアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、スルホニル基、アシル基、アミノ基、イミド基またはヘテロ環基を表す。Xは水素原子または脱離基を表す。iは0~4の整数を表す。jは0~3の整数を表す。kは0から5の整数を表す。

【0010】R₁~R₁₀で表される各基は置換基を有するものも含み、好ましい置換基としては、例えば、ハロゲン原子、ニトロ基、カルボキシル基、アルコキシ基、スルホンアミド基、アリール基が挙げられる。

【0011】ニトロソ誘導体としては、下記一般式(X)で示される4-ニトロソ-N、N-ジアルキルアニリン誘導体が挙げられる。



【0012】式中、R₁₁及びR₁₂は置換もしくは無置換のアルキル基を表し、R₁₃は置換基を表し、1は0~4の整数を表す。

【0013】この発明で使用する塩基としては、カプラーの活性水素を引き抜き、カプラーアニオンを生成させることができる程度のpK_aをもつ塩基であることが必

要であり、反応に使用するカプラーに合わせ選択される。

【0014】また、この発明で使用される溶媒としては、(1)塩基に対する親和性、(2)支持電解質の溶解力、(3)極性(高い融電率)、(4)電気化学的安定性、(5)コスト、(6)反応試材としての可能性等を考慮して選択される。このような条件を満たす好ましい溶媒としては、メタノール、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、ヒリジン等及びこれら水溶液が挙げられる。また、水及び水と非混和性の有機溶媒との2層系で反応を行なうこともできる。

【0015】この発明に用いることができる陽極の材料としては、Au、Pt等の貴金属、各種炭素材料、PtやTiO₂、RuO₂などの金属酸化物を被覆したTi(Pt/Ti、TiO₂/Ti、RuO₂/Ti)、PbO₂/Pb、Ni(OH)/Ni、マグネタイト及びフェライト等が挙げられる。一方、陰極としては、炭素材料及び各種金属を用いることができる。

【0016】電極反応の場合、溶媒にイオン導電性を与えるために、支持電解質が加えられる。この発明に用いられる支持電解質としては、用いる溶媒の融電率が低い(例えばテトラヒドロフラン)場合にはテトラアルキルアンモニウム塩(すなわち、陽イオンとしては炭素数1~8までのアルキル基をもつテトラアンモニウムカチオン、陰イオンとしてはハロゲン原子、p-トルエンスルホン酸、BF₄、ClO₄、OAc等のアニオン等例えばp-トルエンスルホン酸テトラエチルアンモニウム塩、テトラブチルアンモニウムブロマイドなど)等の有機塩が挙げられる。溶媒の融電率が高い(例えば水、ジメチルホルムアミド、メタノールなど)場合には、有機塩以外に無機塩、酸及び塩基なども使用できる。

【0017】この発明の方法は、基本的には無隔膜法で行なうことができるが、生成する染料が陽極酸化を受けやすい場合には、隔膜を用いて、陰極室と陽極室とを分離することが好ましい。隔膜の素材としてはアスベスト、ガラスフィルタ、素焼材料及び多孔性プラスチックフィルムなどのろか膜及びイオン交換膜が挙げられる。

【0018】電極反応の方式としては、定電流法と定電位法の2つが挙げられ、どちらの方式でもこの発明の方法として用いることができる。但し、装置の簡便さ及び反応時間算出の容易さの点で定電流法が好ましい。また、この発明では、反応スケールを容易に拡大できるといふ利点がある。

【0019】

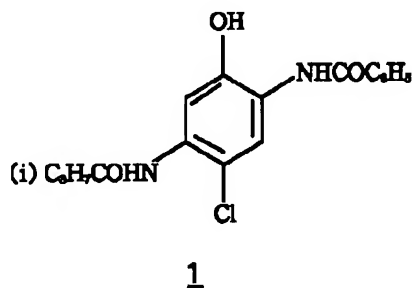
【作用】この発明の製造方法では、カプラー及び塩基存在下にp-ニトロソアニリン、ニトロソフェノールまたはそれらの誘導体を電極反応でカップリングすることによって、アゾメチン系染料、インドアニリン系染料及びインドフェノール系染料を高純度・高収率で得ることができ、有害な重金属酸化剤を用いないため廃液処理を必要

7

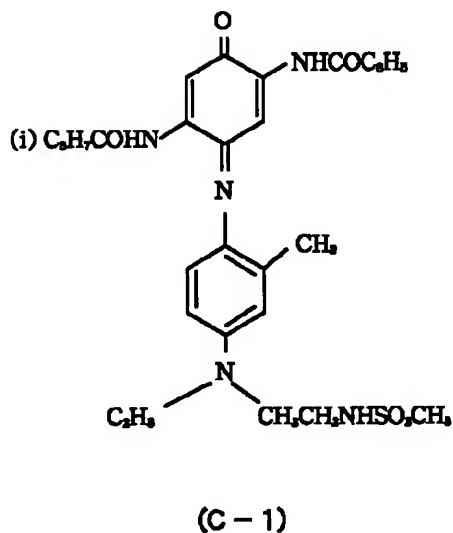
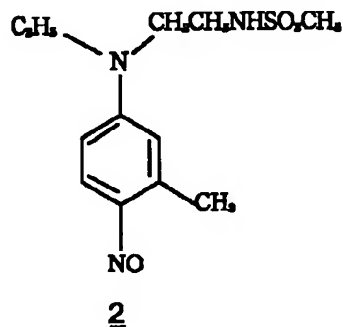
としないこと及び反応条件が穏和であり、電流のコントロールにより反応のコントロールが容易であるため副反応生成物がほとんど生成せず精製が容易である。

【0020】

【実施例】以下に、この発明のアゾメチン系染料、イン*



+



メタノール50mリットル中に、化合物1 1.66g、化合物2 2.85g、トリエチルアミン2.5g及びテトラエチルアンモニウムブロマイド0.5gを溶かした。この反応溶液に対し、陰極、陽極ともに白金板を用い、0.1Aで定電流電解を行なった。6時間通電した後、メタノールを減圧留去し、残渣をシリカゲル※

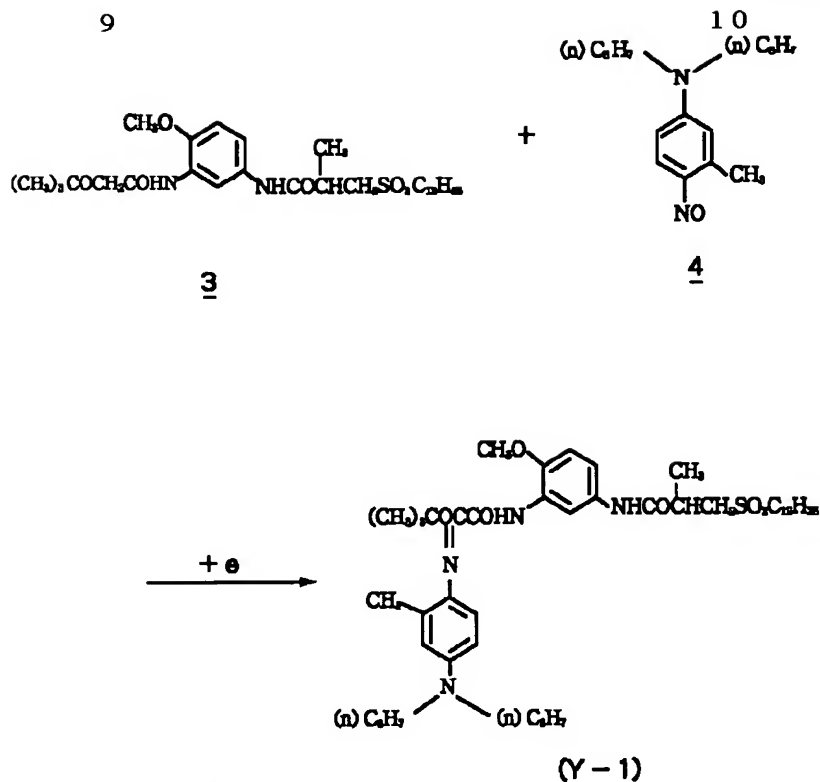
*ドアニリン系染料及びインドフェノール系染料の製造方法を実施例によって説明するが、これらはその一例に過ぎず、この発明は何等これに限定されるものではない。

【0021】実施例1 シアン染料(C-1)の合成

※ロマトグラフィーにて精製し、シアン染料(C-1)の純品2.13gを得た。構造はNMR及びマススペクトルによって確認した。

【0022】 λ_{max} (メチルアルコール中) 632nm

実施例2 イエロー色素(Y-1)の合成

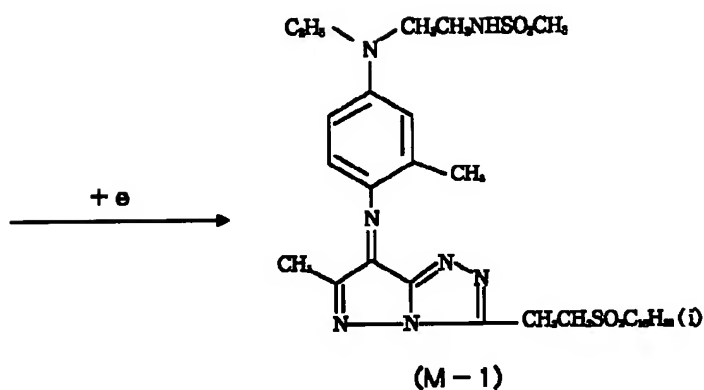
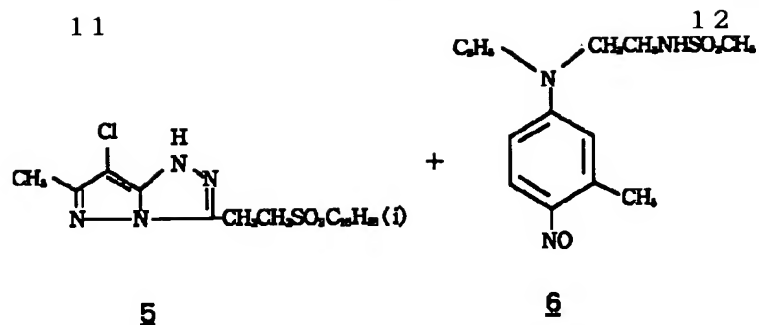


メタノール50mリットル中に、化合物3 2.83g、化合物4 2.85g、トリエチルアミン2.5g及びテトラブチルアンモニウムブロマイド0.5gを溶かした。この反応溶液に対し、陰極、陽極ともに白金板を用い、0.2Aで定電流電解を行なった。6時間通電した後、メタノールを減圧留去し残渣をシリカゲルクロ*

*マトグラフィーにて精製し、イエロー染料(Y-1)の純品3.10gを得た。構造はNMR及びマスペクトルによって確認した。

【0023】 λ_{max} (メチルアルコール中) 436nm

実施例3 マゼンタ色素(M-1)の合成



メタノール50mリットル中に、化合物5 2.30g、化合物2 2.85g、トリエチルアミン2.5g及びテトラブチルアンモニウムプロマイド0.5gを溶かした。この反応溶液に対し、陰極、陽極ともに白金板を用い、0.1Aで定電流電解を行なった。6時間通電した後、メタノール減圧留去し、残渣をシリカゲルクロ*30

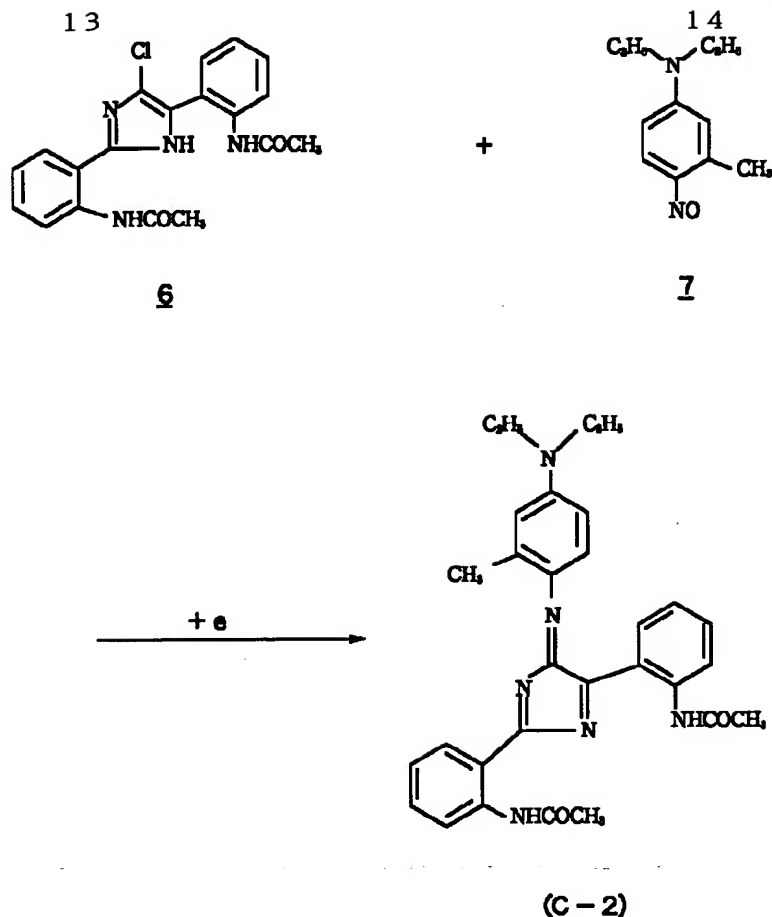
*マトグラフィーにて精製し、マゼンタ染料(M-1)の純品2.50gを得た。構造はNMR及びマスペクトルによって確認した。

【0024】λ_{max}(メチルアルコール中)542nm

実施例4 シアン染料(C-2)の合成

(8)

特開平6-263993



ジメチルホルムアミド50mリットル中に、化合物6
1.84g、化合物71.96g、トリエチルアミン
2.5g及びテトラエチルアンモニウムブロマイド0.
5gを溶かした。この反応溶液に対し、陰極、陽極とも
に白金板を用い、0.1Aで定電流電解を行なった。6
時間通電した後、析出した染料をろ取り、水洗した。乾
燥後、ジメチルホルムアミドで再結晶することによっ
て、シアン染料(C-2)の純品2.06gを得た。構
造はNMR及びマッススペクトルによって確認した。
【0025】 λ_{max} (メチルアルコール中) 664nm*

* m

【0026】

30 【発明の効果】前記したように、この発明は、カブラー
及び塩基存在下に、p-ニトロソアニリン、ニトロソフ
ェノールまたはそれらの誘導体を、電極反応でカップリ
ングさせることによって、工業的に安価に、また酸化剤
を用いることなく、穏和な条件下で、副生物の生成を抑
えるアゾメチン系染料、インドアニリン系染料及びイン
ドフェノール系染料を高純度・高収率で得ることができ
る。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁵

C 09 B 55/00

57/00

// G 03 C 1/83

識別記号

庁内整理番号

B 7306-4H

Z 7306-4H

F I

技術表示箇所

(71)出願人 391012822

大野 敏信

大阪府東大阪市加納7-23-6-1408

(72)発明者 田中 達夫

東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式
会社内

(72)発明者 駒村 大和良
東京都日野市さくら町 1 番地 コニカ株式
会社内
(72)発明者 中山 憲卓
東京都日野市さくら町 1 番地 コニカ株式
会社内

(72)発明者 西口 郁三
大阪府枚方市楠葉丘 2 丁目 7 - 2
(72)発明者 前川 博史
大阪市城東区蒲生 3 丁目 15 - 1 フローラル
ハイム 402
(72)発明者 大野 敏信
大阪府東大阪市加納 476 - 2 - 6 - 1408